

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335435

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 G 18/00
B 2 9 C 44/00
C 0 8 J 9/02
C 0 8 L 75/04
// B 2 9 K 25:00

識別記号

C F F

F I

C 0 8 G 18/00

C 0 8 J 9/02

C 0 8 L 75/04

B 2 9 C 67/22

H

C F F

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-362147
(22) 出願日 平成10年(1998)12月21日
(31) 優先権主張番号 特願平10-76890
(32) 優先日 平10(1998)3月25日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 加藤 哲也
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内
(72) 発明者 金賀 文明
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内
(72) 発明者 岡田 武司
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合フォームを与える樹脂組成物、複合フォームおよびその複合フォームの製造法

(57) 【要約】

【課題】 機械特性、寸法安定性に優れ、軽量の複合フォームを与える樹脂組成物、複合フォームおよび複合フォームを性能良く製造出来る製造法を提供する。

【解決手段】 発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分に分散させ、ポリウレタン成分の反応によって生じる熱または/および反応を促進するために加熱する熱によって発泡性樹脂粒子がポリウレタン成分内で発泡し、発泡粒子がポリウレタンフォーム内に均一に分散した状態で包含される複合フォームを与える樹脂組成物、複合フォーム及びその製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分に分散させ、ポリウレタン成分の反応によって生じる熱または／および反応を促進するために加熱する熱によって発泡性樹脂粒子がポリウレタン成分内で発泡し、発泡粒子がポリウレタンフォーム内に均一に分散した状態で包含される複合フォームを与える樹脂組成物。

【請求項2】 発泡性樹脂粒子がスチレン系樹脂粒子を含有する請求項1記載の複合フォームを与える樹脂組成物。

【請求項3】 発泡性樹脂粒子の使用量がポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して10～150重量部である請求項2記載の複合フォームを与える樹脂組成物。

【請求項4】 発泡性樹脂粒子がアクリル酸エステル系樹脂粒子またはメタクリル酸エステル樹脂粒子を含有する請求項1記載の複合フォームを与える樹脂組成物。

【請求項5】 発泡性樹脂粒子の使用量がポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して5～30重量部である請求項4記載の複合フォームを与える樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の複合フォームを与える樹脂組成物より得られる複合フォーム。

【請求項7】 発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分に分散させ、ポリウレタン成分の反応によって生じる熱または／および反応を促進するために加熱する熱によって発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分内で発泡させることを特徴とする複合フォームの製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、冷蔵庫、冷凍庫や建材などの断熱材、座席のクッション、自動車用部品、電子・電気機器用部品などに使用されるポリウレタンフォームを製造するための発泡性樹脂粒子を含むポリウレタンフォーム用組成物、それによって得られる複合フォームおよび複合フォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタンフォームは、ポリイソシアネート、ポリオール、発泡剤、触媒、整泡剤および必要に応じてその他の助剤が加えられ製造される。しかし、得られるフォームは、機械特性、寸法安定性などのフォーム物性が十分とはいえない。特に、大気中のオゾン層を破壊する恐れがある物質として指摘されているCFC-11等のクロロフルオロカーボン系の代替発泡剤として炭化水素、水等を使用した場合、ポリウレタンフォームの機械特性、寸法安定性などが著しく低下することが知られている。

【0003】機械特性の向上及び成形品の寸法安定性を改善する等の目的で含水珪酸アルミニウム、カオリナイ

ト、マイカ、アルミナ、シリカ等の無機化合物、ガラス繊維、ナイロン等の合成繊維等が加えられることが例えば、遠藤和良監訳、「フェリーノ硬質プラスチックフォーム」、(株)朝倉書店発行(1966年発行)に記載されている。また、特開平7-206962号公報ではアルデヒド縮合系樹脂微粒子を分散した軟質ポリウレタンフォームの製造法が記載されている。特開昭56-130327号公報及び特公昭60-39532号公報では発泡させたポリスチレンフォーム粒子等の発泡樹脂粒子が充填された箱体にポリウレタンフォーム原液を噴出させ、発泡硬化させることによってフォーム複合体を製造する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、無機化合物や繊維の添加では、密度が上昇しポリウレタンフォームの軽量化が損なわれるのみならず、機械強度などのフォーム物性が低下する。また、添加物の沈降による物性の不均一性の問題がある。また、樹脂微粒子の分散では、フォームの軽量化は無機化合物等の添加法と比べ幾分改善されるが必ずしも十分ではなく、添加量が増えるとその問題は顕著となり、価格の上昇をも招く。しかも機械強度などのフォーム物性が低下するという問題がある。発泡させた発泡樹脂粒子にポリウレタン原液を噴出硬化させて得られるフォーム複合体は、軽量化に効果があり、機械強度の改善が期待できる。

【0005】しかし、これらの発泡樹脂粒子は見かけ比重が0.0125と低密度であり、ポリウレタン原液噴出させた場合、発泡樹脂粒子がポリウレタン原液上に浮き上がり、不均一な複合体となり、フォーム物性が低下するという欠点がある。条件によっては、ポリウレタン原液が行き渡らない現象が見られる場合もある。また、発泡粒子はスチームによって膨張されたものであり、そのための発泡工程が必要となり、生産性が悪くなるといった欠点がある。そのうえ、膨張させた発泡粒子を乾燥、熟成するための一時保管用の広いスペースが必要となり、コストが嵩む欠点もある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分に分散させ、ポリウレタン成分の反応によって生じる熱または／および反応を促進するために加熱する熱によって発泡性樹脂粒子がポリウレタン成分内で発泡し、発泡粒子がポリウレタンフォーム内に均一に分散した状態で包含される複合フォームを与える樹脂組成物、複合フォームおよびその複合フォームの製造法に関する。

【0007】すなわち本発明は、発泡可能な発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分に分散させ、ポリオール成分とイソシアネート成分との反応によって生じる熱または／および反応を促進するために加熱する熱によって発泡性樹脂粒子をポリウレタン内で膨張させ、得られる発泡粒

子がポリウレタンフォーム内に均一分散して含有するフォーム複合体を得るための組成物、複合フォームおよび複合フォームの製造法に関するものであり、軽量で機械特性、寸法安定性等に優れること複合フォームが得られる。しかも、ポリウレタン成分内に発泡性樹脂粒子そのものを分散させて使用出来ることから複合フォームの製造法が簡略化でき、生産性を高めることが出来るという特長も有する。

【0008】本発明においては、発泡性樹脂粒子がスチレン系樹脂粒子を含有することが好ましく、ポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して、ポリスチレン系樹脂を10～150重量部含有することがより好ましい。

【0009】また本発明においては、発泡性樹脂粒子がアクリル酸エステル系樹脂粒子またはメタクリル酸エステル樹脂粒子を含有することが好ましく、ポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して、アクリル酸エステル系樹脂粒子またはメタクリル酸エステル樹脂粒子を5～30重量部含有することがより好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態について詳しく説明する。本発明のポリウレタンフォームは、一般にポリイソシアネート、ポリオール、必要に応じて発泡剤、触媒、整泡剤、その他の助剤が加えられるポリウレタン成分を用いて製造される。本発明に用いるポリウレタンフォーム用材料は、硬質用、半硬質用、軟質用等特定用途に限ることなく公知の材料が使用できる。

【0011】本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネートおよびこれらの変性体等が使用できる。例えば、トリレンジイソシアネート、粗製トリレンジイソシアネート、キリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート等が挙げられる。

【0012】本発明に用いられるポリオールとしては、多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が使用できる。例えば、蔗糖、ソルビトール、ペンタエリスリット、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が、また、アンモニア、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリメチルジアミン、トルエンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシレンジアミンなどの多価アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンあるいはその混合物に、水を加えてあるいは加えずに、エ

チレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加重合して得られる水酸基価が200～1000mgKOH/gのポリエーテルポリオールなどが挙げられる。

【0013】本発明に用いられる発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ジメチルエーテル、エチルエーテル等の炭化水素、2、2-ジクロロ-1，1，1-トリフルオエタン、1，1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のハロゲン炭化水素、水、窒素ガス等の不活性ガス、空気等が使用できる。

【0014】ポリオールとポリイソシアネートの反応においては通常触媒を使用する。例えば、ペンタメチルジエチレントリアミン、N，N'-ジメチルアミノエチルエーテル、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等の第3級アミン、酢酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ナフテン酸コバルト等の有機金属化合物、トリエチレンジアミンの有機酸塩等である。

【0015】上記以外の助剤として、さらに種々の成分を用いられる。例えば、多くの場合整泡剤は必須とされる成分であり、シリコン系、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の界面活性剤が用いられる。

【0016】さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤、スコーチ防止剤、ジエタノールアミンやトリエタノール等の界面活性剤が使用でき、その他の助剤が任意に用いられる。

【0017】本発明において使用する発泡性樹脂粒子は、予めポリオール中に分散させた後、ポリイソシアネートとの反応に供する方法やポリオールとポリイソシアネートとの混合時に添加する方法等種々の方法が適用される。

【0018】本発明において使用する発泡性樹脂粒子をポリウレタン成分内で発泡させる方法としてポリウレタン成分の反応熱を活用して発泡させる方法や、ポリウレタン成分を型内に注入後加熱する方法、反応熱の利用と加熱する方法との併用等いずれの方法も採用できる。

【0019】本発明において使用する発泡性樹脂粒子は、好ましくは比重が0.5以上であり、発泡開始温度が40℃以上である。より好ましくは、比重が0.8～2.0であり、発泡開始温度が40～120℃である。

【0020】本発明において使用する発泡性樹脂粒子の樹脂成分としては、ビニル系単量体の単独重合体、2種類以上のビニル系単量体からなる共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等熱可塑性樹脂、またはこれらの熱可塑性樹脂のブレンド樹脂が使用できる。具体的には、ビニル芳香族炭化水素化合物、不飽和脂肪酸エステル、シアノビニル化合物、不飽和2塩基酸、不飽和脂肪酸等の単独重合体、これらの共重合体、エチレン単独重合体、エチレン-酢酸ビニルの如きエチレン共重合体、プロピレン単独重合体、ポリエチレンテレフタレ

ート、ポリカーボネート等およびこれらのブレンド樹脂からなる熱可塑性樹脂が使用できる。

【0021】本発明において使用する発泡性樹脂粒子の樹脂成分としては、ポリスチレン系樹脂粒子を含有することが好ましく、ポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して、ポリスチレン系樹脂粒子を10～150重量部含有することがより好ましく、10～100重量部含有することがさらに好ましい。

【0022】また本発明において使用する発泡性樹脂粒子の樹脂成分としては、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類を含有することが好ましい。上記のアクリル酸エステル類としては、アクリル酸および、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル等のアクリル酸エステルが挙げられる。また、上記のメタクリル酸エステル類としては、メタクリル酸およびメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0023】本発明におけるアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類の使用量は、ポリウレタン成分中のポリオール100重量部に対して、ポリメタクリル酸系樹脂粒子を5～30重量部含有することがより好ましく、10～20重量部含有することがさらに好ましい。

【0024】本発明における熱可塑性樹脂は、ラジカル重合法、イオン重合法、配位重合法、重縮合法、付加縮合法等の公知の方法によって製造される。粒子状の重合体を得る方法としては、懸濁重合法によって直接球状の粒子を得る方法や塊状重合、乳化重合、溶液重合等の公知の方法によって得られた重合体を押出機によってベレット状の粒子にする方法などが用いられる。

【0025】熱可塑性樹脂粒子に発泡性を付与する発泡剤としては、常温常圧下に液体または気体であり、かつ上記重合体を溶解しない易揮発性有機化合物が使用できる。このようなものとしては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環状炭化水素等があり、2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。これら発泡剤の樹脂粒子への含浸量は、熱可塑性樹脂粒子100重量部に対して1～20重量部の範囲であることが好ましく、2～12重量部であることがより好ましい。

【0026】本発明において、易揮発性有機化合物を発泡剤として、これを樹脂粒子に含浸させるには、本発明における樹脂粒子を水性媒体に懸濁させ、これに易揮発性有機化合物を添加する方法がある。懸濁下での含浸は90～130℃で行うのが好ましい。樹脂粒子を懸濁重合により製造する場合、この重合の後半に上記と同様にし

て発泡剤を含浸させ、さらに重合を進めることができる。また、別の方法としては、本発明における樹脂粒子と易揮発性有機化合物を溶解混合してもよい。この場合、押出機を使用することが好ましい。

【0027】樹脂粒子への発泡剤の含浸時に必要に応じて可塑剤を存在させることができる。可塑剤としては、樹脂粒子を溶解または膨潤させることができる有機溶剤が使用でき、エチルベンゼン、スチレン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘプタン、オクタン、流動パラフィン等の脂肪族炭化水素、シクルヘキサン、シクロヘプタン、シクロデカン等の脂環式炭化水素、フタル酸エステル、アジピン酸エステル等、高級脂肪酸エステル等が挙げられる。可塑剤は樹脂粒子に対し0～5重量%使用されるのが好ましく、使用する場合、樹脂粒子に対し0.5重量%以上がより好ましい。

【0028】また、発泡剤としては、熱分解により窒素ガス、炭酸ガス等のガスを発生する熱分解型発泡剤を使用してもよく、またこれらを易揮発性有機化合物と併用しても良い。このようなものとしては、アゾジカルボンアミド、アオビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、N,N'-ジニトロペンタメチレンテトラミン、ベンゼンスルホニルヒドラジド等がある。このような発泡剤は樹脂粒子に対して0.5～5重量%用いるのが好ましい。

【0029】熱分解型発泡剤を使用するときは、本発明における樹脂粒子と該発泡剤の分解温度以下の温度で溶解または溶解混合される。

【0030】なお、本発明に用いられる発泡性樹脂粒子には、顔料、難燃剤、酸化防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。

【0031】以上のようにして得られる本発明の発泡剤を含む発泡性樹脂粒子は、好ましくは比重が0.8以上、発泡開始温度が40℃以上である。比重は0.8～2がより好ましい。比重が小さすぎるとウレタン溶液に均一に混合し難く、得られる複合フォームも不均質なものとなる。また、比重が大き過ぎるとウレタン溶液内で沈降し、同様に得られる複合フォームも不均質なものとなる。

【0032】本発明における発泡開始温度は、樹脂組成、樹脂の分子量、発泡剤量、可塑剤量等により変動する。実用的には、発泡開始温度が40℃以上となるように樹脂組成、樹脂の分子量、発泡剤量、可塑剤量等が調整されるのが好ましい。より好ましくは、40～120℃である。発泡開始温度が40℃未満であると、発泡性樹脂粒子が、使用前に発泡してしまう傾向があり、発泡開始温度が高すぎると発泡粒子の密度はあまり小さくならず、軽質な複合フォームが得られない傾向がある。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。

実施例1

(発泡性樹脂粒子の製造) スチレン1050g、トリシクロ〔5、2、1、0²、6〕デカ-8-イルメタクリレート225g、 α メチルスチレン225gにベンゾイルパーオキサイド1.8gを溶解した後、その溶液をイオン交換水1,800g、磷酸三カルシウム3g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5重量%水溶液9gおよび硫酸ソーダ0.9gをそれぞれ分散または溶解し、オートクレーブ内に270rpmの撹拌下で投入した。次いで85℃まで昇温し、同温度で5時間重合し、引き続き105℃まで反応温度を高め5時間重合した。この反応温度工程で、シクロヘキサンを31.5g(対モノマー合計量2.1重量%)、液状のブタンガスを195ml圧入した。その後115℃まで反応温度を高め、重合率99.5重量%以上となるように3時間ほどの温度に保持し続けた。その後、0.5℃/分の速度で冷却し、反応液の温度が45℃に到達した段階で過剰のブタンガスを除いた。この操作が終了した後、樹脂粒子を取り出し、塩酸で粒子表面に付着している磷酸三カルシウムを溶解、除去し、水洗を繰り返しい、その後、脱水、乾燥した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した樹脂粒子の重量平均分子量は 2.5×10^4 であった。このブタン含有樹脂粒子を23℃の雰囲気下に3日間放置した。この時の発泡剤の含有量は、ガスクロマトグラフィー法により測定した結果、6.9重量%であった。また、汎用の融点測定器を用い、粒子が白化する温度を発泡開始温度と定義し、測定した結果56℃であった。比重は、1.04であり、粒子の平均径は0.3mmであった。

【0034】(複合ポリウレタンフォームの製造) ポリオールとしてトリレンジアミンにエチレンオキシドとブ

ロピレンオキシドを付加して得られるOH価350mg KOH/gのポリオールとトリエタノールアミンにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価300mg KOH/gのポリオールを前者：後者を重量比で6：4に混合したもの100重量部を調整した。これに上記で得られた発泡性樹脂粒子60重量部混合した。発泡剤として蒸留水4重量部、整泡剤としてシリコン系界面活性剤(日本ユニカー社製、SZ-1923)3重量部、触媒として活剤ケミカル社製のミニコR-9000を2重量部および花王社製のカオライザーNo.1を2重量部、およびイソシアネートとしてポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(住友バイエルウレタン社製、スミジュール44V20)を147重量部使用して高压発泡機で混合し、60℃に加熱したアルミニウム製金型に注入し発泡充填させた。金型温度が室温まで低下した段階で発泡成形品を脱型し、23℃の雰囲気下に7日間放置した。成形品に全く変形がなく、成形品の密度は 41 kg/m^3 であった。切断面を観察した結果、発泡粒子は均一に分散し、その直径は凡そ0.6mmにまで膨張していた。成形品を70℃雰囲気下に24時間放置した時の寸法変化率は+0.70%であり、-20℃雰囲気下に24時間放置した時の寸法変化率は-0.45%であった。圧縮強度は、 1.52 kg/cm^2 であった。

【0035】実施例2～5

実施例1で実施した複合ポリウレタンフォームの製造法に従い、同様に実施例1で合成した発泡性樹脂粒子の添加量を表1に示す配合(重量部)として、複合フォームを製造した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

実施例	2	3	4	5
発泡性樹脂粒子量 (重量部)	20	40	80	100
ポリオール量 (重量部)	100	100	100	100
イソシアネート量 (重量部)	147	147	147	147
密度 (kg/m^3)	40	41	42	41
成形品変形有無	なし	なし	なし	なし
成形品寸法変化 (70°C)(%)	+0.90	+0.75	+0.60	+0.52
成形品寸法変化 (-20°C)(%)	-0.55	-0.47	-0.38	-0.35
圧縮強度 (kg/cm^2)	1.36	1.48	1.57	1.63

【0037】実施例6

(発泡性樹脂粒子の製造) 実施例1で行った発泡性樹脂粒子製造法に従い、発泡剤としてブタンをシクロペンタンに置き換え、他は同条件下で合成した。発泡剤の含有量は7.1重量%であり、発泡開始温度は 52°C 、比重は1.04であった。

【0038】(複合ポリウレタンフォームの製造) シュークロースにプロピレンオキシドを反応させた水酸基価400 mg KOH/g のポリオール50重量部、無水フタル酸とプロピレングリコールとの重縮合により得られる水酸基価460 mg KOH/g のポリオール40重量部、プロピレングリコールにプロピレンオキサライドを付加して得られる水酸基価500 mg KOH/g のポリオール10重量部、合計100重量部のポリオールに実施例1で得られた発泡性樹脂粒子60重量部を混合し、触媒としてサンアプロ社製POLYCAT8を1.5重量部、整泡剤として日本ユニカー社製シリコン系界面活性剤LS420を2重量部、発泡剤として蒸留水2重量部、シクロペンタン10重量部、およびイソシアネート

としてポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(住友バイエルウレタン社製、スミジュール44V20)131重量部を使用して高圧発泡機で混合し、 60°C に加熱したアルミニウム製金型に注入し発泡充填させた。金型温度が室温まで低下した段階で発泡成形品を脱型し、 23°C の雰囲気にて7日間放置した。成形品に全く変形がなく、成形品の密度は $27\text{ kg}/\text{m}^3$ であった。切断面を観察した結果、発泡粒子は均一に分散し、その直径は凡そ0.55 mm にまで膨張していた。成形品を 70°C 雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は+0.50%であり、 -20°C 雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は-0.25%であった。圧縮強度は、 $1.62\text{ kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0039】実施例7～10

実施例6で実施した複合ポリウレタンフォームの製造法に従い、同様に実施例6で合成した発泡性樹脂粒子の添加量を表2に示す配合(重量部)として、複合フォームを製造した。結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

実施例	7	8	9	10
発泡性樹脂粒子量 (重量部)	20	40	80	100
ポリオール量 (重量部)	100	100	100	100
イソシネート量 (重量部)	131	131	131	131
密度 (kg/m^3)	28	28	29	30
成形品変形有無	なし	なし	なし	なし
成形品寸法変化 (70℃) (%)	+0.55	+0.50	+0.46	+0.42
成形品寸法変化 (-20℃) (%)	-0.30	-0.25	-0.23	-0.21
圧縮強度 (kg/cm^2)	1.53	1.60	1.62	1.68

【0041】実施例11

(発泡性樹脂粒子の製造) メタクリル酸メチル1、350g、メタクリル酸ブチル150gにベンジルパーオキサイド1.8g、ノルマルオクチルメルカプタン1.5gを溶解した後、その溶液をイオン交換水1、800g、リン酸三カルシウム3g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5%水溶液9gおよび硫酸ソーダ0.9gをそれぞれ分散または溶解し、オートクレーブ内に270rpmの撹拌下で投入した。次いで65℃まで昇温し、同温度で6時間重合し、引きき105℃まで反応温度を高め5時間重合した。この反応温度工程で、シクロヘキサンを31.5g(対モノマー合計量2.1重量%)、液状のブタンガスを195ml圧入した。その後115℃まで反応温度を高め、重合率99.5重量%以上となるように3時間ほどこの温度に保持し続けた。その後、0.5℃/分の速度で冷却し、反応液の温度が45℃に到達した段階で過剰のブタンガスを除いた。この

操作が終了した後、樹脂粒子を取り出し、塩酸で粒子表面に付着しているリン酸三カルシウムを溶解、除去し、水洗を繰り返して行い、その後、脱水、乾燥した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した樹脂粒子の重量平均分子量は 22.5×10^4 であった。このブタン含有樹脂粒子を23℃の雰囲気下に3日間放置した。この時の発泡剤の含有量は、ガスクロマトグラフィー法により測定した結果、6.9重量%であった。また、汎用の融点測定器を用い、粒子が白化する温度を発泡開始温度と定義し、測定した結果56℃であった。比重は、1.04であり、粒子の平均径は0.9mmであった。

【0042】(複合ポリウレタンフォームの製造) ポリオール成分としてトリレンジアミンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加して得られるOH価350mg KOH/gのポリオールとトリエタノールアミンにプロピレンオキシドを付加して得られるOH価300

mg KOH/g のポリオールを6:4に混合したもの100重量部を調製した。これに上記で得た発泡性樹脂粒子10重量部混合した。発泡剤として蒸留水2重量部、シクロペンタン(丸善石油化学社製 マルカゾールF H)15重量部、整泡剤としてシリコーン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF-2936F)1.5重量部、触媒としてサンアプロ社製のMS-1Bを1.2重量部および三共エアプロダクツ社製のDABCO 33LVを0.3重量部、及びイソシアネート成分としてポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(日本ポリウレタン社製、商品名ミリオネートMR-200)を141重量部使用して高圧発泡機で混合し、40℃に加熱したアルミニウム製金型に注入し発泡充填させた。金型温度が室温まで低下した段階で発泡成形品を脱型し、23℃の雰囲気にて7日間放置した。成形品に全く変形がなく、成形品の密度は41kg/m³で

あった。切断面を観察した結果、発泡粒子は均一に分散し、その直径は凡そ1.2mmにまで膨張していた。また、成形品より、取り出した発泡粒子の表面を、電子顕微鏡にて観察した結果、ソルベントクラックの発生は皆無であった。成形品を70℃雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は+0.90%であり、-20℃雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は-0.55%であった。圧縮強度は、1.27kg/cm²であった。

【0043】実施例12~15

実施例11で実施した複合ポリウレタンフォームの製造法に従い、同様に実施例1で合成した発泡性樹脂粒子の添加量を種々変え、複合フォームを製造した。結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

実施例	12	13	14	15
発泡性樹脂粒子量 (重量部)	10	20	30	5
ポリオール量 (重量部)	100	100	100	100
イソシアネート量 (重量部)	141	141	141	141
密度 (kg/m ³)	41	41	42	40
成形品変形有無	なし	なし	なし	なし
成形品寸法変化 (70℃) (%)	+0.90	+0.88	+0.95	+0.92
成形品寸法変化 (-20℃) (%)	-0.55	-0.51	-0.59	-0.55
圧縮強度 (kg/cm ²)	1.27	1.30	1.10	1.20

【0045】比較例1

実施例1で実施した複合ポリウレタンフォームの製造法に従い、合成した発泡性樹脂粒子の添加量を0とした以

外には、同様なフォーム製造法に従いポリウレタンフォームを作製した。23℃の雰囲気にて7日間放置したところ成形品に変形がみられた。成形品の密度は41kg/

m³であった。成形品を70℃雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は+1.32%であり、-20℃雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は-0.85%であった。圧縮強度は、1.04kg/cm²であった。

【0046】比較例2

実施例6で実施した複合ポリウレタンフォームの製造法に従い、合成した発泡性樹脂粒子の添加量を0とした以外には、同様なフォーム製造法に従いポリウレタンフォームを作製した。23℃の雰囲気にて7日間放置したところ僅かであるが成形品に変形がみられた。成形品の密度は28kg/m³であった。成形品を70℃雰囲気にて2

4時間放置した時の寸法変化率は+0.90%であり、-20℃雰囲気にて24時間放置した時の寸法変化率は-0.52%であった。圧縮強度は、1.12kg/cm²であった。

【0047】

【発明の効果】本発明ではポリウレタン成分内で発泡性樹脂粒子を発泡させることによって、発泡粒子を均一な状態で分散させることができ、それによって機械強度、寸法安定性に優れた軽量な複合フォームが効率良く得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
B29K 33:04
75:00
105:04

識別記号

F I

(72)発明者 波江野 滋
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 小出 昭一
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内